
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО МАГНИЕВОАЛЮМОБОРАТНОГО СТЕКЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2019 г. Н. С. Юрицын*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

**e-mail: yuritsyn@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.09.2018 г.

После доработки 30.01.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2019 г.

Исследована плотность стекла состава $32\text{MgO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 48\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %) (температура стеклования 644°C) в процессе стабилизации в интервале температур $635\text{--}580^\circ\text{C}$ и температурная зависимость плотности стабилизированного стекла в интервале $700\text{--}580^\circ\text{C}$. Задача исследования заключалась в изучении характера температурной зависимости плотности стабилизированного стекла ниже температуры стеклования. Плотность определялась после закалки образцов при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в керосине с точностью $\pm 0.001 \text{ г/см}^3$. Установлено, что в интервале температур $650\text{--}610^\circ\text{C}$ плотность d_s линейно возрастает с понижением температуры. В интервале $610\text{--}580^\circ\text{C}$ наблюдается отклонение от линейной зависимости $d_s(T)$ в сторону меньших значений плотности. Таким образом, при понижении температуры ниже T_g на 64°C для стабилизированного стекла данного состава сначала происходит линейный рост плотности и затем ее рост постепенно замедляется.

Ключевые слова: магневоалюмоборатное стекло, стабилизация стекла, плотность

DOI: 10.1134/S013266511903017X

ВВЕДЕНИЕ

Стеклообразующие расплавы при охлаждении ниже температуры ликвидуса T_L не кристаллизуются и являются переохлажденными жидкостями. При температурах выше температуры стеклования T_g время релаксации τ , характеризующее установление структуры жидкости, мало. Поэтому при охлаждении расплава с обычными скоростями от температуры ликвидуса до температуры стеклования структура жидкости практически следует за изменением температуры. В этом интервале температур состояние жидкости является метастабильным. Стабильным состоянием будет кристаллическое состояние. При температуре стеклования время релаксации составляет $10^2\text{--}10^3$ с. Температура стеклования соответствует вязкости 10^{12} Па с. При понижении температуры ниже T_g вязкость быстро увеличивается и возрастает время релаксации τ . Переохлажденная жидкость практически теряет текучесть, и ее неравновесное, лабильное, состояние ниже T_g принято называть стеклообразным состоянием. При температуре немного ниже T_g при термообработке структура стекла меняется со временем и постепенно стабилизируется. Температурная зависимость какого-либо свойства стабилизированного

стекла ниже T_g является естественным продолжением этого свойства метастабильной жидкости при температурах выше T_g . В литературе стабилизированное стекло ниже T_g , как и выше T_g , также называют метастабильной жидкостью (она характеризуется высокой вязкостью).

Ввиду сильного увеличения времени релаксации τ с понижением температуры проследить изменение какого-либо свойства стабилизированного стекла ниже температуры стеклования удастся всего лишь на несколько десятков градусов.

Процесс стабилизации стекла при температурах ниже T_g можно проследить путем изучения изменения какого-либо свойства, например, плотности. Образец после термообработки в течение времени t при заданной температуре T быстро охлаждается до комнатной температуры, при этом закаляется структура образца. Измеряя свойство образца при комнатной температуре после различных по времени термообработок можно определить время t_s , начиная с которого численное значение изучаемого свойства перестает изменяться. Это время равно времени стабилизации структуры стекла, или времени достижения метастабильного жидкого состояния при температуре T .

Исследователей давно интересовало изменение с температурой свойств стабилизированных стекол в интервале температур ниже температуры стеклования. В ряде работ [1–4] было показано, что плотность стабилизированных стекол с понижением температуры линейно возрастает. В этих работах изучались, соответственно, оптические свойства стекла: средний флинт, легкий крон, боросиликатный крон и неликвирующее натриевоборосиликатное стекло состава $16.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 14.7\text{B}_2\text{O} \cdot 68.9\text{SiO}_2$ (мы ограничиваемся рассмотрением неликвирующих стекол).

В [5] была проведена экстраполяция температурной зависимости энтропии метастабильной жидкости в сторону низких температур и было отмечено, что эта зависимость при некоторой температуре T_K пересекает температурную зависимость энтропии кристалла (парадокс Козмана). Существует обширная литература, посвященная обсуждению этого парадокса (см. [6, 7] и ссылки в этих работах). Мы не останавливаемся подробно на его рассмотрение. Отметим лишь, что возможная его причина связана с некорректным выполнением экстраполяции энтропии в сторону низких температур. Можно предположить, что температурная зависимость энтропии метастабильной жидкости при понижении температуры загибается в сторону более высоких значений и не пересекает температурную зависимость энтропии кристалла.

Можно ожидать, что плотность и другие свойства стабилизированного стекла также при понижении температуры будут отклоняться от линейной зависимости, так что производная свойства по температуре по абсолютной величине будет понижаться. В случае плотности можно ожидать ее отклонение от линейного роста при понижении температуры в сторону меньших значений. Такое отклонение действительно наблюдалось при низких температурах в работах [1, 2, 4]. Однако, в [1, 2] при температурах, где зафиксировано такое отклонение, время термообработки было недостаточным для стабилизации стекла. Такое же объяснение отклонению плотности при понижении температуры в [4] дано в [8].

В последние десятилетия В.В. Голубков [9–13] при исследовании интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ) и плотности стеклообразного B_2O_3 , натриевоборатных и натриевоборосиликатных стекол в стабилизированном состоянии установил, что при понижении температуры ниже T_g существует температура T_s , ниже которой указанные свойства перестают изменяться, то есть прекращает изменяться структура стабилизированного стекла (напоминаем, что температурная зависимость стабилизированного стекла ниже T_g является продолжением температурной зависимости метастабильной жидкости выше T_g). Автор предполагал [11, 12], что при

температуре T_s происходит переход переохлажденной метастабильной жидкости в состояние, названное твердым некристаллическим.

Интервал температур $T_g - T_s$ в [9–13] не превышал 50°C . Температура стеклования T_g определялась при обычных скоростях изменения температуры. Обнаруженную в [9–13] температуру перехода T_s можно рассматривать как предельное, наименьшее возможное, значение T_g , соответствующее бесконечно медленному охлаждению стеклообразующей жидкости.

Обзор литературы по изучению плотности стабилизированных стекол (до работ В.В. Голубкова) показывает, что она линейно увеличивается при температурах ниже T_g в интервалах температур, где надежно было достигнуто стабилизированное состояние. Наблюдавшееся отклонение плотности от линейной зависимости в сторону более низких значений при низких температурах связывалось с тем, что равновесное состояние стекла не было достигнуто. Соответственно, не было установлено существования температуры T_s . При изучении других свойств стекол в равновесных состояниях, например, показателя преломления, также не было обнаружено такой температуры.

В.В. Голубков предполагал, что переход переохлажденной жидкости в твердое некристаллическое состояние должен наблюдаться во всех стеклах. С целью проверки такого предположения в данной работе проведено исследование температурной зависимости плотности стабилизированного магниевоборатного стекла в интервале ниже температуры стеклования T_g .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований было выбрано стекло состава $32\text{MgO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 48\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %), по синтезу (приготовлено в работе [14]). Стекло варилось в платиновом тигле по традиционной технологии [14]. Исходные образцы были прозрачными, не имели включений в виде пузырей и кристаллов при просмотре в оптическом микроскопе. Образцы этого стекла не кристаллизовались и не ликвидировали во время проведенных нами длительных термообработок в интервале стеклования. Температура стеклования определялась в [14] с помощью кварцевого dilatометра при скорости нагревания 3 град/мин и составляла $644 \pm 3^\circ\text{C}$.

Термообработки стекол проводились в шахтной электропечи. Температура в печи, в зоне расположения образца, поддерживалась постоянной, с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. После термообработок образцы стекла закаливались на воздухе. Плотность определялась методом гидростатического взвешивания в керосине. Плотность керосина определялась перед каждым измерением плотности образцов по плотности эталона. В качестве эталона использовалось кварцевое стекло (плотность 2.205 г/см³). Точность определения плотности исследуемых образцов составляла ± 0.001 г/см³.

Плотность стекол измерялась после термообработок в интервале температур 580 – 700°C . При температурах выше температуры стеклования 644°C структура стеклообразующей жидкости стабилизируется за короткое время t_s , по сравнению со временем термообработки, которое выбиралось равным 1 ч. При T_g время t_s составляет несколько минут. При температурах ниже T_g время t_s быстро возрастает с понижением температуры. Поэтому при низких температурах времена термообработок выбирались так, чтобы плотность стекла надежно достигала постоянного значения. После выхода плотности образца на постоянное значение термообработки продолжались дополнительно в течение длительного времени, чтобы убедиться, что плотность перестала изменяться. После термообработок при температурах ниже T_g , при охлаждении образца, ввиду больших времен релаксации структуры и большой скорости охлаждения образца, его плотность не может заметно измениться из-за изменения структуры, а изменя-

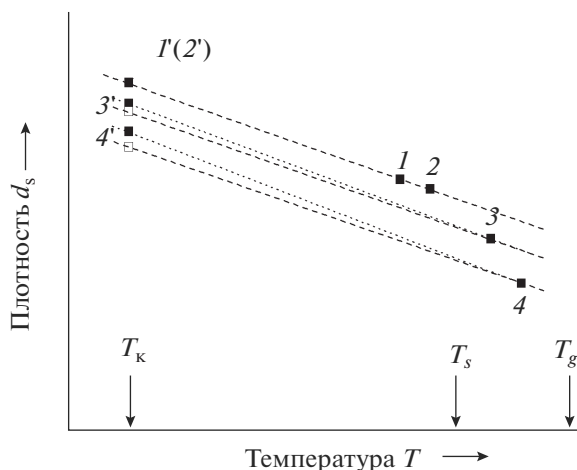


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая плотность стабилизированного стекла при температурах вблизи температуры T_s до и после охлаждения до комнатной температуры T_k .

ется лишь в результате уменьшения объема при понижении температуры из-за теплового сжатия, обусловленного изменением интенсивности колебаний атомов (при постоянной структуре стекла).

После охлаждения стабилизированного стекла ниже T_s его структура перестает изменяться согласно [12]. На рис. 1 условно показаны плотности стекла в стабилизированном состоянии при двух разных температурах ниже температуры T_s (точки 1 и 2). При постоянстве структуры стекла плотности отличаются лишь из-за различного расширения стекла в результате теплового колебания атомов. Ввиду одинаковой структуры, после охлаждения двух образцов от этих температур до комнатной они будут иметь одинаковые значения плотности (точка 1'(2')). Если поместить эти два образца для термообработки при двух температурах 3 и 4 выше температуры T_s (рис. 1), то их плотность уменьшится сначала в результате теплового расширения без изменения структуры и затем, по мере выдержки и приближения к соответствующей стабилизированной структуре, из-за дополнительного увеличения свободного объема. В стабилизированном состоянии при этих температурах плотности образцов отмечены точками 3 и 4. При охлаждении образцов до комнатной температуры T_k закаляется достигнутая при температурах 3 и 4 стабилизированная структура. Объем стекла уменьшается лишь за счет теплового сжатия, обусловленного уменьшением интенсивности колебаний атомов. На рис. 1 условно прямые, построенные из точек, показывают изменение плотности при сжатии. При этом учтено, что по мере стабилизации и уплотнения структуры стекла, согласно известным литературным данным [15], может происходить постепенное уменьшение коэффициента теплового расширения. По этой причине разница между плотностями образцов 3' и 4' при комнатной температуре оказывается меньше разницы, которая была бы в случае неизменности коэффициента термического расширения для стабилизированных стекол при температурах 1–4. Такой вариант охлаждения образцов 3 и 4 на рис. 1 отмечен пунктирными линиями, а значения плотности при комнатной температуре светлыми квадратами.

Если мы заранее не знаем значения T_s и после выдержки образцов при двух разных близких температурах ниже T_g после достижения стабилизированного состояния стекла получаем различные значения плотности, то этот результат будет свидетельствовать об

изменении структуры стабилизированного стекла в интервале между этими двумя температурами, то есть будет показывать, что температура T_s еще не достигнута.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При исследовании зависимости плотности стабилизированного стекла от температуры важно быть уверенным, что стабилизированное состояние стекла действительно достигнуто при каждой температуре.

Измерения плотности проводились сначала после термообработок образцов при температурах близких к $T_g = 644^\circ\text{C}$. При 649°C после выдержек образца 1.5 и 3 ч получены близкие значения плотности 2.515 г/см^3 . При 640°C после выдержек от 1.5 и до 4.5 ч плотности также оказались одинаковыми, равными 2.521 г/см^3 . Этот результат соответствует предполагаемому времени релаксации при этих температурах порядка нескольких минут. Время релаксации при 631°C можно ожидать равным порядка 1 ч. Совпадение значений плотности стекол после 1.5, 3 и 23 ч (2.524 г/см^3) подтверждают это предположение. При температурах $649\text{--}631^\circ\text{C}$ измерения проводились на одном образце стекла N2.

На рис. 2 показаны результаты измерений плотности стекла при комнатной температуре после выдержек различное время при температурах $621\text{--}590^\circ\text{C}$. При температурах 600 и 621°C число измерений плотности было небольшим. Более подробно зависимости плотности от времени термообработки $d(t)$ исследованы при температурах 590 и 610°C . В табл. 1 и на рис. 2 около точек, соответствующих времени $t = 0$ указана температура T_{f0} , при которой была достигнута равновесная плотность образцом в предыдущем опыте. Как следует из приведенных графиков, на зависимостях плотности стекла от времени наблюдается постепенный выход на постоянное значение. В таблице приведены значения начальных и установившихся со временем значений плотностей d_0 , d_s , соответственно, и времени выхода на постоянное значение плотности t_s при заданной температуре. Время t_s определялось приближенно по графику зависимости $d(t)$ как момент времени, начиная с которого плотность, в пределах погрешности измерения, переставала изменяться. Оно увеличивается в 3–4 раза при понижении температуры на 10°C .

В рассмотренном интервале температур плотность стабилизированного стекла возрастала с понижением температуры. Было проведено дополнительное исследование плотности стекла при более низкой температуре 580°C (рис. 3). В этом случае потребовалась длительная выдержка 4300 ч для достижения стабилизированного состояния стекла. При последующей выдержке до 5600 ч плотность оставалась постоянной.

Для аппроксимации экспериментальных зависимостей плотности от времени $d(t)$ была использована формула (1), в которой предполагается, что процесс релаксации структуры можно описать одним временем релаксации τ_r :

$$d(t) = d_s - (d_s - d_0) \exp(-t/\tau_r). \quad (1)$$

Время релаксации τ_r подбиралось методом итераций с использованием программы Origin 6.1 для наилучшего описания эксперимента. Значения d_s , d_0 и τ_r приведены в табл. 1. Согласно рис. 2 формула (1) позволяет достаточно хорошо описать полученные зависимости для плотности при температурах $621\text{--}590^\circ\text{C}$. При аппроксимации данных при 580°C наблюдается небольшое расхождение в интервале времен $0\text{--}1000$ ч (рис. 3).

На рис. 4 показаны зависимости натуральных логарифмов времен t_s и τ_r от обратной температуры, имеющие линейный характер. Используя формулу Аррениуса t_s , $\tau_r = t_0 \exp(H/RT)$ получены значения энтальпий активации: $H_s = 770 \text{ кДж/моль}$, $H_{\tau_r} = 600 \text{ кДж/моль}$. По порядку величины они близки к энтальпии активации переключе-

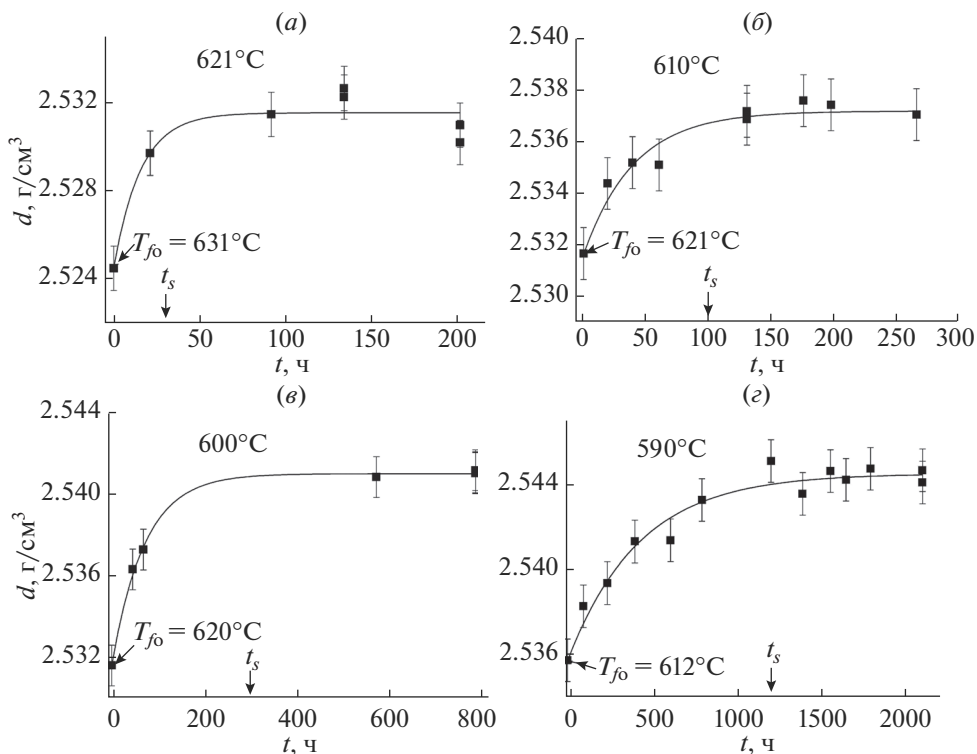


Рис. 2. Зависимость плотности стекла от времени термообработки при температурах 621 (а), 610 (б), 600 (е) и 590°С (з). t_s – время достижения постоянного значения плотности. Кривые построены путем аппроксимации экспериментальных точек формулой (1).

чения связей при вязком течении силикатных стекол в интервале температур близком к температуре стеклования [16].

Дополнительно проводились измерения плотности после термообработок при температурах выше температуры стеклования 644°C до температуры 700°C (образец N4). Время термообработок выбиралось равным 1 ч. Это время заведомо превышало время необходимое для стабилизации структуры стеклообразующей жидкости.

На рис. 5 показана зависимость плотности d_s от температуры, при которой было достигнуто стабилизированное состояние стекла (жидкости).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные показывают, что плотность стабилизированного стекла (метастабильной стеклообразующей жидкости) d_s возрастает с понижением температуры термообработки во всем исследованном интервале температур (рис. 5). Можно выделить интервал температур 650 – 610°C , где плотность возрастает линейно. При увеличении температуры выше 650°C наблюдается постепенный выход на постоянное значение плотности. Это связано с тем, что при охлаждении образца от таких высоких температур успевает произойти заметная релаксация структуры. После термообработок выше температуры 670°C закаленные образцы имеют практически одинаковые значения плотности и одинаковую структуру.

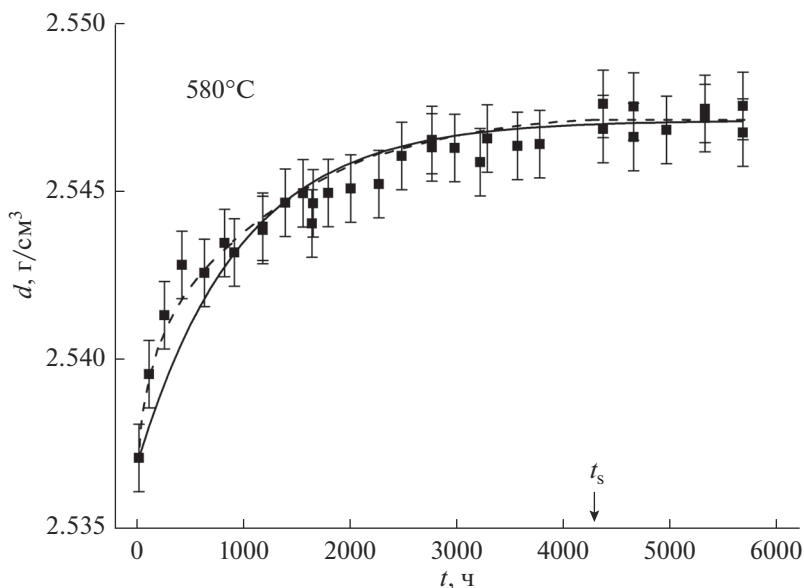


Рис. 3. Зависимость плотности стекла от времени термообработки при температуре 580°C. t_s – Время достижения постоянного значения плотности. Пунктирная кривая построена по точкам, сплошная кривая – путем аппроксимации экспериментальных точек формулой (1).

Мы предполагаем, что после термообработок, начиная от температуры стеклования, и при более низких температурах при закалке образцов структура стекла практически измениться не успеваеет. Стекла, достигшие стабилизированного состояния при таких температурах, можно характеризовать структурной температурой T_f равной температуре термообработки. В дальнейшем обсуждаются результаты, полученные при температурах ниже температуры стеклования.

Плотность d_s при температурах ниже T_g в интервале 644–610°C линейно увеличивается с понижением температуры. При температуре 600°C наблюдается отклонение значения плотности от линейной зависимости в сторону меньших значений. При дальнейшем понижении температуры в интервале 600–580°C отклонение от линейной зависимости становится все более значительным. В обзоре литературы было по-

Таблица 1. Результаты измерения плотности стекла в интервале температур 621–580°C. d_0 и d_s – Значения плотности исходного и стабилизированного стекла при температуре T . Исходный образец стекла с плотностью d_0 имел структуру, соответствующую температуре T_{f0} . t_s – Время установления постоянного значения плотности, τ_p – параметр в формуле (1)

T , °C, $\pm 1^\circ\text{C}$	Образец	d_0 , г/см ³ ± 0.001 г/см ³	T_{f0} , °C $\pm 1^\circ\text{C}$	t_s , ч	d_s , г/см ³ ± 0.001 г/см ³	τ_p , ч
621	N2	2.525	631	30 ± 10	2.531	16 ± 5
610	N2	2.530	621	100 ± 20	2.537	40 ± 6
600	N1	2.531	620	300 ± 50	2.541	70 ± 10
590	N3	2.536	612	1200 ± 100	2.545	420 ± 40
580	N2	2.537	610	4300 ± 200	2.547	960 ± 60

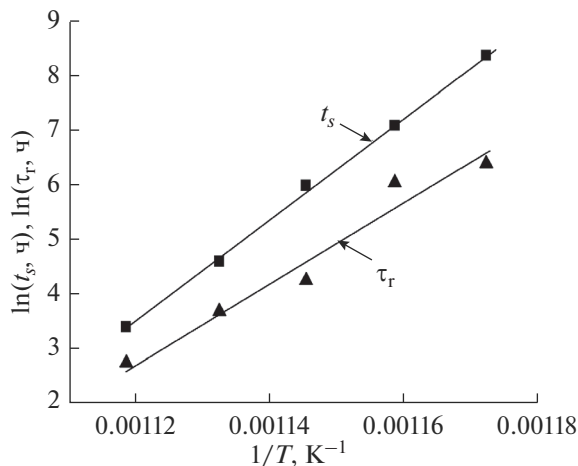


Рис. 4. Зависимости времен t_s и τ_T от обратной температуры.

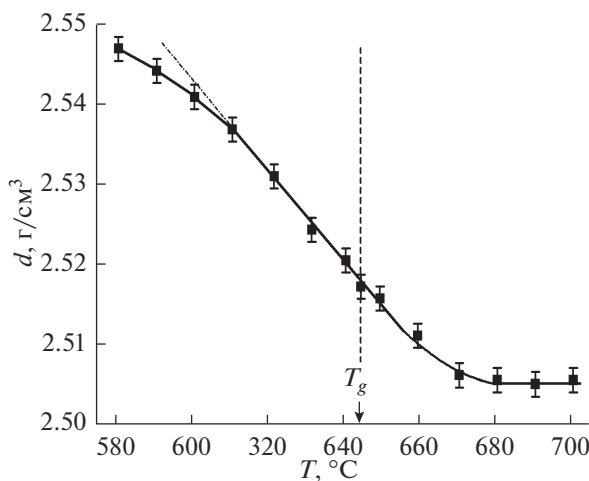


Рис. 5. Зависимость плотности d_s стабилизированного стекла от температуры.

казано, что многие авторы получали указанное отклонение плотности от линейной зависимости при низких температурах. Однако, такое отклонение можно было объяснить недостаточным временем термообработки образцов для достижения стабилизированного состояния. В представленной работе при всех температурах было достигнуто стабилизированное состояние стекла. Поэтому можно сделать вывод, что у стабилизированных стекол зависимость плотности от температуры при ее достаточном понижении ниже температуры стеклования отклоняется от линейной в сторону более низких значений.

В исследованном стекле при понижении температуры ниже температуры стеклования на 64°C не была достигнута температура перехода T_g . Характер полученной зависимости, в частности, наблюдаемое отклонение от линейной зависимости $d_s(T)$ при

температурах ниже 610°C , позволяет предположить, что, если она существует, то лежит ниже 580°C .

В работах [11–13] переход при температуре T_s метастабильной жидкости в твердое некристаллическое состояние происходил в очень узком интервале температур, несколько градусов. Практически на графиках при понижении температуры наблюдался резкий переход при T_s от линейной зависимости со значительным наклоном по отношению к оси температуры к независящему от температуры значению плотности или интенсивности РМУ. На полученной зависимости плотности (рис. 5) наблюдается заметное отклонение от линейной на протяжении 30°C в интервале $610\text{--}580^{\circ}\text{C}$. Этот результат показывает, что в рассматриваемом стекле изменение характера температурной зависимости плотности вблизи температуры T_s , если она существует и лежит ниже 580°C , происходит не столь резко, как в стеклах, изученных в [11–13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование плотности стабилизированного стекла состава $32\text{MgO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 48\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %) при температурах ниже температуры стеклования. Образцы стекла подвергались термообработке в интервале температур $580\text{--}700^{\circ}\text{C}$ до достижения стабилизированной структуры. При температурах ниже температуры стеклования 644°C после достижения стабилизации структуры стекла при заданной температуре проводилась дополнительная термообработка образцов в течение длительного времени, чтобы убедиться, что значение плотности действительно остается постоянным. Полученная зависимость плотности стабилизированного стекла от температуры $d_s(T)$ показывает, что при понижении температуры ниже температуры стеклования в интервале $644\text{--}580^{\circ}\text{C}$ плотность стабилизированного стекла возрастает и, следовательно, изменяется его структура. Таким образом, для изученного стабилизированного стекла при понижении температуры ниже температуры стеклования, равной 644°C , на 64°C не была достигнута температура T_s , обнаруженная ранее для ряда стекол В.В. Голубковым, ниже которой должно прекращаться изменение структуры стабилизированного стекла и, в частности, плотность должна оставаться постоянной. Можно предположить, что для данного стекла температура T_s , если она существует, то лежит ниже низкотемпературной границы исследованного интервала температур, равной 580°C . В пользу такого предположения указывает отклонение зависимости плотности стабилизированного стекла $d_s(T)$ от линейной в сторону меньших значений при приближении к 580°C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tool A.Q., Hill E.E. On the constitution and density of glass // J. Soc. Glass Tech. 1925. V. 9. P. 185–207.
2. Tool A.Q. Effect of heat-treatment on the density and constitution of high-silica glasses of the borosilicate type // J. Amer. Ceram. Soc. 1948. V. 31. № 7. P. 177–186.
3. Ritland H.N. Density phenomena in the transformation range of a borosilicate crown glass // J. Amer. Ceram. Soc. 1954. V. 37. P. 370–377.
4. Жданов С.П., Сватовская Л.Г. Экстремальные изменения плотности натриевоборосиликатных стекол и их связь с процессом фазового разделения // Физ. и хим. стекла. 1975. Т. 1. № 1. С. 56–60.
5. Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures // J. Chem. Phys. 1948. V. 43. № 2. P. 219–256.
6. Немолов С.В. Проблема существования упорядоченной метастабильной жидкости при низких температурах. Термодинамическое решение парадокса Козмана // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 5. С. 497–513.
7. Schmelzer J.W.P., Tropin T.V. Glass transition, crystallization of glass-forming melts, and entropy // Entropy. 2018. V. 20. № 2. 103.

8. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Л.: Двухфазные стекла: структура, свойства, применение? Наука, 1991. 276 с.
9. Голубков В.В. Релаксация структуры в интервале стеклования V_2O_3 // Физ. и хим. стекла. 1989. Т. 15. № 3. С. 467–479.
10. Голубков В.В., Порай-Кошиц Е.А. Термическое расширение и стеклование боратных расплавов // Физ. и хим. стекла. 1991. Т. 17. № 5. С. 796–808.
11. Бусько И.Ж., Голубева О.Ю., Голубков В.В. Особенности кинетики релаксации структуры микронеоднородных стекол // Физ. и хим. стекла. 2006. Т. 32. № 2. С. 169–187.
12. Боков Н.А., Голубков В.В. Температурные зависимости плотности боратных стекол в равновесных состояниях при температурах ниже температуры стеклования // Физ. и хим. стекла. 2008. Т. 34. № 5. С. 685–694.
13. Голубков В.В., Онущенко П.А. Температурные зависимости плотности натривоборосиликатных стекол в равновесных состояниях при температурах ниже температуры стеклования // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 1. С. 16–26.
14. Klyuev V.P., Pevzner B.Z., Polyakova I.G. Influence of the cation nature on some dilatometric glass properties in the systems $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass. Sci. Technol. B. 2006. V. 47. № 4. P. 524–529.
15. Тепловое расширение стекла / Под ред. Г.Т. Петровского. Авторы: Мазурин О.В., Тотеш А.С., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Л.: Наука, 1969. 216 с.
16. Фокин В.М. Исследование стационарной и нестационарной скорости зарождения кристаллов в модельных стеклах стехиометрического состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ и $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Автореф. канд. дис. Л., 1980. 18 с.